

철 전이금속이 담지된 분말활성탄을 이용한 후렉소잉크 폐수의 처리

조용덕^{*,**†} · 윤원중^{**} · 강익중^{**} · 유인상^{**} · 이상화^{**}

^{*}에코하이텍

^{**}경원대학교 화학생명공학과

The Treatment of Flexo-inks Wastewater using Powdered Activated Carbon Including Iron-transition Metal

Cho, Yong-Duck^{*,**†} · Yoon, Won-Jung^{**} · Kang, Ik-Joong^{**} · Yoo, In-Sang^{**} · Lee, Sang-Wha^{**}

^{*}Eco HighTech

^{**}Dept. of Chemical & Bio Engineering, Kyungwon University

(Received 8 March 2006, Accepted 1 September 2006)

Abstract

The absorption characteristics of powdered activated carbon doped by transition-metal nanoparticles were investigated to enhance the remove efficiencies of TCOD_{Mn} and Color from the flexo-inks wastewater. According to the adsorption dynamics of PAC and MPAC, the optimal dosage of activated-carbon adsorbents was 3 g/L under the reaction conditions of pH6.0, 30 min of reaction time, 240 rpm of mixing intensity. The removal efficiencies by the optimal dosages were maximized as 19% TCOD_{Mn}, 57% Color for PAC and 88% TCOD_{Mn}, 95% Color for MPAC. Freundlich indexes of isotherm absorption were estimated as follows: i) For PAC, $k=-8.11$, $1/n=2.98$, $r=0.91$ in the raw water, and $k=0.74$, $1/n=0.75$, $r=0.96$ in the biological treatment water, ii) For MPAC, $k=2.69$, $1/n=0.21$, $r=0.80$ in the raw water, and $k=0.74$, $1/n=1.17$, $r=0.95$ in the biological treatment water. MPAC (powdered activated carbon doped by transition-metal nanoparticles) was very effective in the removal of organics from the raw water and biological treatment water, as Freundlich indexes of $1/n$ for both types of water were estimated less than 2.0.

keywords : Adsorption kinetic, Flexo-inks, Isotherm adsorption, Nanoparticles, Powdered activated carbon, Transition-metal

1. 서론

수처리에 이용되는 화학수식(윤 등, 2006)용 금속에는 Fe, Al, Mg, Mn 등이 있으며 이 중에서 보편적으로 사용되는 금속은 Fe와 Al이 대표적이다. 이러한 화학수식용 금속을 나노입자화시켜 분말활성탄과 결합시키면 활성탄의 활성도가 촉진되어 물리적인 흡착력과 화학적인 흡착력, 화학수식용 금속의 화학적 결합력을 동시에 향상시킬 수 있다(철단환경, 1994).

Al₂O₃, SiO₂, Ta₂O₅, TiO₂ 및 ZrO₂ 등과 같은 금속산화물 미립자는 촉매, 안료, 세라믹 등의 산업적인 응용분야에 널리 사용되고 있다. 이중 TiO₂ 미립자는 안료, 촉매보조물질, 전자장치 및 기계적물질 등의 용도에 대표적으로 널리 사용되고 있는데, 이중에서 특히 100 nm 미만의 크기를 가진 나노 입자들은 광학적, 전기적, 촉매적 성질이 뛰어난 것으로 알려져있다. 특히 나노크기의 TiO₂계 광촉매를 이용한 오염원의 광분해는 적은비용, 간단한 공정, 맹독성 오염원의 분해능이 뛰어나 최근 연구의 초점이 되고 있다.

따라서 얇은 필름(thin film), 세라믹스, 콤포지트(composite) 및 촉매분야에서 입자의 크기나 형태 및 다공성 등이 제어된 TiO₂ 나노입자를 합성하기 위한 많은 연구와 노력이 진행되고 있다. 나노크기의 입자들은 마이크로 크기의 입자에서 나타나지 않았던 고성능의 기계적 강도와 낮은 소결온도의 성질을 가지고 있는 것으로 나타나 있다. 이러한 나노크기의 효과는 상대적으로 큰 표면적을 가지는 구조에 기인한 것으로 생각된다(김 등, 2004).

고체표면이 용액과 접하면 표면력(surface force)의 불균형 때문에 (흡착질)분자가 표면에 축적되는 경향이있다. 화학흡착(chemical adsorption)에서는 표면분자의 잔여원자가힘(force of residual valence)에 의하여 흡착질(adsorbate)의 단분자층(mono-molecular layer)을 형성한다. 물리흡착(physical adsorption)에서는 고체의 모세세공(capillary pore) 중에서 분자가 응축한다. 일반적으로 분자량이 큰 물질일수록 쉽게 흡착되는데, 평형계면농도는 빨리 형성되지만 그 뒤에 탄소입자 내부로의 확산은 느리다. 따라서 총활흡착속도는 활성탄입자의 모세세공 안으로의 용질분자의 확산속도에 의해 지배된다. 이 확산속도는 입자지름의 제곱의 역에 따라 달라지며 용질농도의 증가에 따라 증가하고 온도 상승에 따라 증가하며, 용질의 분자량이 증가하면 감소한

[†] To whom correspondence should be addressed.
eco-high@hanmail.net

다. 즉 흡착속도는 접촉시간의 제곱근에 따라 증가한다 (Morris et al., 1964).

활성탄의 흡착능은 폐수로부터 COD, 색소, 페놀등 목적 성분의 제거효율을 나타내며(조 등, 2002), 활성탄소 내부의 표면적이 증가하여 악취물질, 색도, 과잉염소, 독성이나 돌연변이성 물질, THM, THM의 전구물질, 살충제, 페놀화합물, 염료, 독성금속, 그리고 생물학적 난분해성 물질등을 흡착한다(Allen, 1996; Najm et al., 1991; Van Puffelen, 1983).

판지 및 종이상자의 인쇄에 널리 쓰이고 있는 후렉소 잉크의 주성분은 금속산화물인 각종 안료(Pigment), 아크릴계수지 접합제(Binder), 계면활성제 또는 고분자전해물질인 분산제, 실리콘계 소포제(Antifoamer) 및 용매(Solvent) 등으로 이루어져 있어 미생물의 산화분해율이 느리며 독성인자로 작용한다(Patter, 1980). 본 연구에서는 전이금속중 나노미립자화된 철 용액에 분말활성탄을 담지시켜 판지공장 인쇄공정에서 배출되는 실제 폐수를 대상으로 유기물 및 색도의 흡착제거 가능성을 검토하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 시료의 성상

본 연구대상의 업종은 종이류 제조업으로 골판지를 가공, 인쇄하여 포장용박스를 제조, 생산하고 있다. 원료로서는 골판지 원단인 원지를 사용하고 접착제는 전분, NaOH, 붕사, 용수를 배합하여 사용하며, 인쇄공정에 사용되는 후렉소잉크의 조성은 안료 15~20%, 합성수지 30~40%, 소포제 1~2%, 기타 물이 포함되어 있다(MSDS, 2005). 근본적인 폐수의 발생은 인쇄공정에서 필름 세척시 다량 배출되며 절단작업시 접착공정에서 사용된 물질이 미세먼지의 형태로 소량 폐수처리장에 유입된다. 유입된 인쇄폐수를 폐수처리장 집수조에 집수하여 1차 화학적처리를 하고, 2차 생물학적 처리를 한 후 3차 화학적처리를 하고 있다. 본 실험은 폐수처리장의 집수조에 집수된 실제 폐수를 대상으로, 흡착동력학 및 등온흡착은 Jar Tester를 이용하여 시행하였으며 철 전이금속이 담지된 분말활성탄의 현장적용은 기존 폐수처리장의 1차, 3차 화학적처리 반응조를 대상으로 하였다. Table 1은 연구에 사용된 원수의 성상을 나타낸 것이다.

Table 1. Characteristics of raw wastewater

Compounds	Concentration
pH	7.65~10.81
Temperature (°C)	23~45
TCOD _{Mn} (mg/L)	4724~5231
Color (unit P.C ₆₀)	1736~2210
TSS (mg/L)	8567~12783

2.2. 실험 재료

본 실험에 사용된 흡착제는 분말활성탄(Powdered Activated Carbon, 이하 PAC)으로써 비중 1.9~2.2, 밀도 0.2~0.4

g/cm³, 입도크기 150 μm 이하, 비표면적 700~1,600 m²/g, 세공용적 0.5~1.3을 사용하였으며, 철 전이금속이 담지된 분말활성탄(Powdered Activated Carbon Including Iron Transition Metal, 이하 MPAC)을 제조하기 위하여 현재 운영중인 기존 폐수처리장의 화학적처리 반응조에서 도출된 철염의 농도와 PAC의 주입량을 기초로 제조하였다.

MPAC 제조시 사용된 철 용액은 황산 제1철 500 mg/L을 증류수 1 L에 넣고 24시간 공기를 주입하여 포기 시킨 후 PAC 3000 mg/L를 철 용액에 넣어 반응온도 80~90°C에서 72시간 동안 60 rpm으로 교반시키면서 건조시킨 MPAC를 흡착동력학 및 등온흡착, 현장적용에 사용하였다. 현장에 사용된 기기 및 화학적처리 반응조의 설계사양은 교반기 240 rpm, 화학적처리 반응조 2400^W × 3600^L × 3600^H, pH 메타(Cheon-seil IND. CO., LTD.)를 사용하였다. 또한 pH를 조절하기 위하여 NaOH 98%, H₂SO₄ 95%를 사용하였으며 응집을 위한 고분자 응집제는 음이온을 사용하였다.

2.3. 실험방법

본 실험은 PAC & MPAC를 이용한 유기물 및 색도의 흡착제거 가능성을 검토하기 위하여 흡착동력학 및 등온흡착은 Jar-tester를 시행하였으며 현장적용 실험은 기존 폐수처리장의 1, 3차 화학적처리 반응조를 대상으로 시행하였다. 흡착동력학 실험에 사용된 원수의 성상은 TCOD_{Mn} 4920 mg/L, Color 2382 P.C₆₀로서 실험조건은 현재 운영중인 기존 폐수처리장의 화학적처리 반응조에서 도출된 적정범위를 고려하여 반응시간 30분, 교반속도 240 rpm, PAC 및 MPAC를 각각 3 g/L 주입시킨 후 pH 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0에서 TCOD_{Mn}와 Color 흡착제거율의 최적 pH를 도출하였다. 원수의 농도 TCOD_{Mn} 4716 mg/L, Color 1822 P.C₆₀를 도출된 최적 pH에서 교반속도 240 rpm, PAC & MPAC를 각각 3 g/L 주입시킨 후 반응시간에 따른 PAC & MPAC가 TCOD_{Mn} 및 Color의 제거에 미치는 흡착제거율을 조사하여 최적 반응시간을 도출하고, 도출된 최적 반응시간에서 pH6.0, 교반속도 240 rpm으로 하였을 때 PAC & MPAC의 주입농도에 따른 원수 및 미생물처리수의 TCOD_{Mn}와 Color에 미치는 영향을 검토하였다. Freundlich (조 등, 2002; 전 등, 1999)의 흡착등온선을 얻기 위하여 TCOD_{Mn} 5117 mg/L의 원수에 PAC와 MPAC 0.3, 0.6, 1.0, 2.0, 3.0 g/L을 각각 차등화시켜 주입한 후 도출된 최적 pH와 반응시간에서 교반속도를 240 rpm으로 하였다. 또한 2차 미생물처리수의 흡착등온 상관관계를 조사하기 위하여 미생물처리수의 TCOD_{Mn} 46 mg/L에 PAC와 MPAC를 각각 0.3, 0.6, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 g/L 주입후 동일 반응조건에서 상관관계를 검토하였다. MPAC 현장적용은 현재 운영중인 산업현장의 폐수처리장을 중심으로 시행하였으며 Fig. 1은 본 연구에 사용된 산업현장 폐수처리장의 화학적처리 반응조 개략도를 나타낸다. 산업현장 폐수처리장은 원수가 발생되면 집수조에서 일정시간 저류시킨 후 1차 화학적처리, 2차 미생물처리, 3차 화학적처리를 하고 있다. 폐수처리장의 설계사양은 집수조 200 m³, 1차 화학적처리 반응조

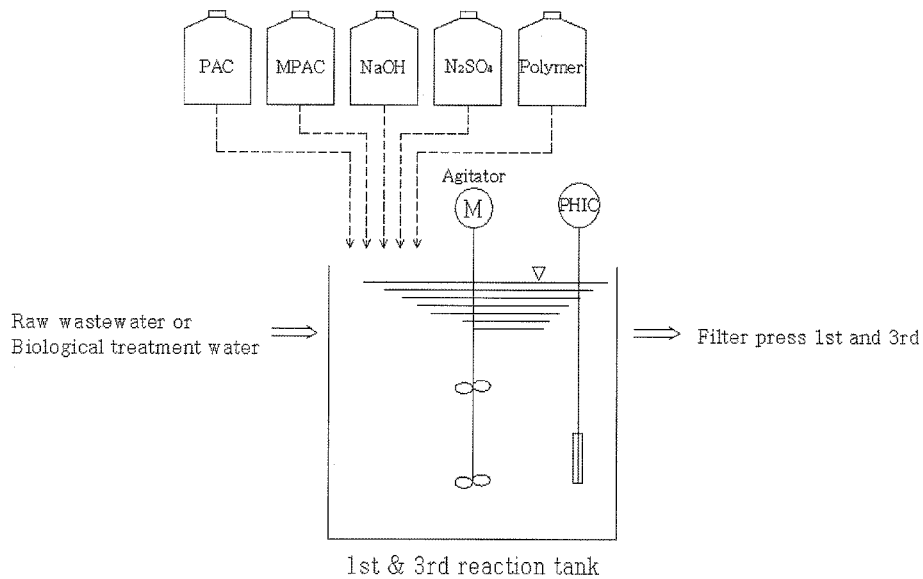


Fig. 1. Schematic diagram of system 1st and 3rd.

31 m³, 1차 여과기 15000 L/cycle, 1차 처리수조 31 m³, 2차 미생물처리 반응조 31 m³×4 set, 3차 화학적처리 반응조 31 m³, 2차 여과기 10000 L/cycle, 처리수조 1.0 m³로 구성되어 있으며 본 실험은 1차 및 3차 화학적처리 반응조를 대상으로 시행하였다. 본 연구에서 수질분석은 실험방법에 따른 유기물 및 색도 흡착제거율을 분석하기 위하여, TCOD_{Mn} 및 Color는 수질오염공정시험방법(환경부, 1995)에 따라 실험하였으며 pH는 유리전극과 비교전극으로 된 pH 메타를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착동력학

본 실험은 Jar Tester에 의한 PAC 및 MPAC의 주입에 따른 TCOD_{Mn}와 Color의 흡착특성을 pH의 변화 및 반응시간의 변화에 따라 각각 검토하였다. Fig. 2는 pH 변화에 따른 TCOD_{Mn}와 Color의 흡착제거율 변화를 나타낸다. 대상원수의 TCOD_{Mn}와 Color는 각각 4920 mg/L, 2382 P.C.로써 반응조건은 교반속도 240 rpm, 반응시간 30분, PAC 및 MPAC를 각각 3 g/L 주입하였다. PAC 주입시 pH 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0에서 TCOD_{Mn}의 제거효율은 각각 21%, 21%, 23%, 25%, 20%였으며 Color의 제거효율은 각각 65%, 65%, 70%, 67%, 60%로써 TCOD_{Mn}은 pH6.0까지 미미하게 흡착제거율이 증가하였으나 그 이상의 pH에서는 감소하기 시작하였다. 또한 Color는 pH5.0에서 최대의 흡착제거율로 나타났으나 그 이상의 pH에서는 서서히 감소하였다. MPAC주입에 따른 TCOD_{Mn} 및 Color의 제거효율 역시 PAC주입에 따른 현상과 유사하게 나타났다. pH 변화에 따른 TCOD_{Mn}의 제거효율은 각각 85%, 85%, 90%, 93%, 82%였으며 Color의 제거효율은 각각 91%, 91%, 95%, 92%, 87%로써 pH 4.0, 5.0으로 증가할수록 TCOD_{Mn} 및 Color의 흡착제거율은 소폭으로 증가하였으나 TCOD_{Mn}

는 pH6.0, Color는 pH 5.0 이상에서 감소하기 시작하였다. 이러한 현상은 pH가 낮으면 TCOD_{Mn} 및 Color의 제거효율은 증가하고 pH가 높으면 제거효율은 감소한다는 것을 알 수 있었으며 TCOD_{Mn}의 최적 pH는 6.0, Color의 최적 pH는 5.0으로 사료되었다. pH가 낮은 경우에 유기물질의 제거가 증가하는 것은 활성탄의 미세세공 표면적이 크고 활성탄의 미세표면이 수소이온(H⁺)을 띠므로 음이온인 유기물질이 쉽게 흡착장소를 점유할 수 있기 때문으로 생각되며, 반대로 pH가 너무 높으면 수산이온(OH⁻)과 음이온 유기물질과의 반발력으로 용존유기물질이 안정화되므로 제거율이 낮은 것으로 사료된다(임, 1999). Fig. 3은 반응시간에 따른 TCOD_{Mn}와 Color의 제거효율 변화를 나타낸다. 대상원수는 TCOD_{Mn} 4716 mg/L, Color1822 P.C.이며 반응조건은 교반속도 240 rpm, 반응pH6.0에서 PAC와 MPAC 3 g/L를 각각 주입하였다.

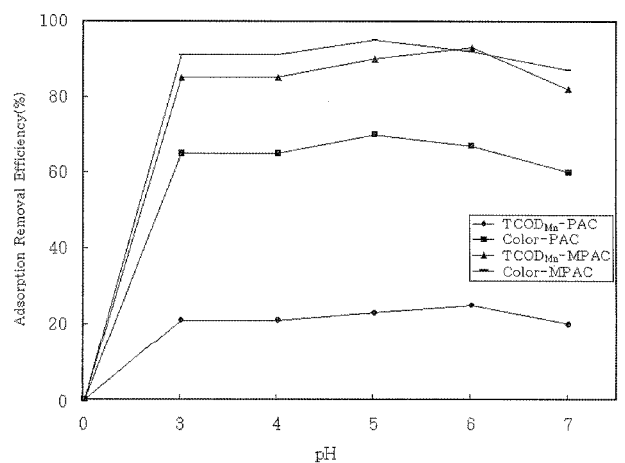


Fig. 2. PAC & MPAC adsorption kinetics for TCOD_{Mn} and color with pH change (Initial conditions : TCOD_{Mn} 4920 mg/L, color 2382 P.C., reaction time 30 min, reaction mixing 240 rpm, PAC & MPAC 3 g/L).

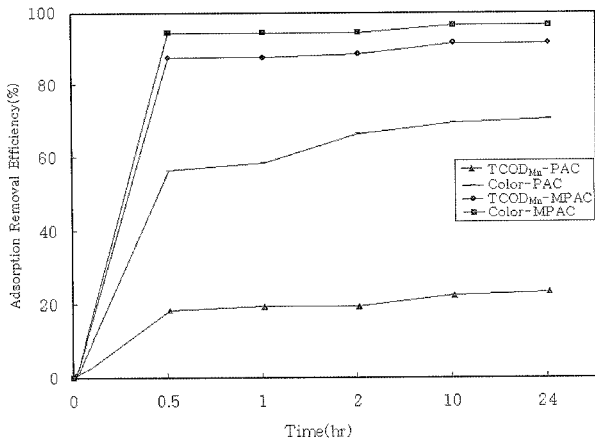


Fig. 3. PAC & MPAC adsorption kinetics for TCOD_{Mn} and color with time change (Initial conditions : TCOD_{Mn} 4716 mg/L, color 1822 P_C, reaction pH 6.0, reaction mixing 240 rpm, PAC & MPAC 3 g/L).

PAC 주입에 따른 최대 흡착제거율 시간은 30분으로써 TCOD_{Mn} 19%, Color 57%가 흡착제거되었으며 흡착평형 도달시간은 약 600분으로써 그 이상에서는 흡착제거율이 미미하게 증가하였다. MPAC 주입에 따른 최대 흡착제거율 역시 PAC주입에 따른 최대 흡착제거율과 마찬가지로 30분 간에서 TCOD_{Mn} 및 Color의 제거율이 각각 88%, 95%로 나타났으며 흡착평형 도달시간은 약 600분으로써 PAC와 동일하게 나타났다. 따라서 상기 Fig. 2와 Fig. 3을 종합해 볼 때 반응pH는 낮을수록 흡착력이 증대하며 반응시간이 길수록 흡착량은 증가하였다. 그러나 TCOD_{Mn} 및 Color의 흡착제거율을 감안할 때 pH6.0에서 반응시간 30분이 이상적인 분말활성탄 접촉조의 설계조건으로 판단되며 PAC 보다는 MPAC의 최대 흡착제거율이 월등히 높음을 알 수 있었다. 이러한 MPAC의 높은 흡착제거율은 PAC의 비표면적 및 활성탄의 -OH나 -COOH와 같은 산소 함유 작용기의 원자단에 의한 여러가지 물질과 적극적으로 결합하는 성질(정, 2005), 전이금속의 첨가에 따른 화학적 응집력이 동시에 작용하여 흡착능력이 더욱 향상되는 것으로 사료된다. Fig. 4는 대상원수에 PAC 및 MPAC의 주입량에 따른 TCOD_{Mn}의 농도변화를 나타낸다. 대상원수 TCOD_{Mn} 5117 mg/L을 도출된 최적 반응시간 30분, 반응pH 6.0, 교반속도 240 rpm으로 하여 PAC 및 MPAC를 각각 300, 600, 1000, 2000, 3000 mg/L을 주입하였을 때, PAC 주입에 따른 TCOD_{Mn}는 각각 4861, 4758, 4554, 4144, 3940 mg/L로 저하하였으며 MPAC 주입에 따른 TCOD_{Mn}는 각각 4349, 3274, 1995, 614, 409 mg/L 저하하였다. PAC 및 MPAC의 주입에 따른 TCOD_{Mn}의 제거효율은 주입량이 증가할수록 TCOD_{Mn}의 제거효율은 증가하였으며 MPAC는 3000 mg/L 주입시 92%의 제거효율을 나타내었다. 그러나 PAC의 경우 동일조건에서 TCOD_{Mn}의 제거효율은 23%로 매우 저조하였다. 또한 PAC 및 MPAC의 주입량이 1000 mg/L일때의 TCOD_{Mn} 제거율을 비교해 보면 PAC주입에 따른 제거효율은 11%였으나 MPAC주입에 따른 제거효율은 61%였다. 이것은 분말활성탄에 나노입자의 전이금속을 담지

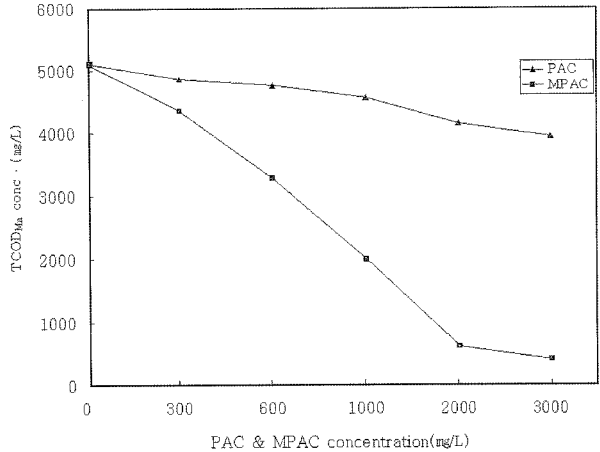


Fig. 4. Change of residual TCOD_{Mn} concentration by PAC & MPAC addition at raw wastewater (Initial conditions : TCOD_{Mn} 5117 mg/L, reaction time 30 min, reaction mixing 240 rpm, reaction pH 6.0).

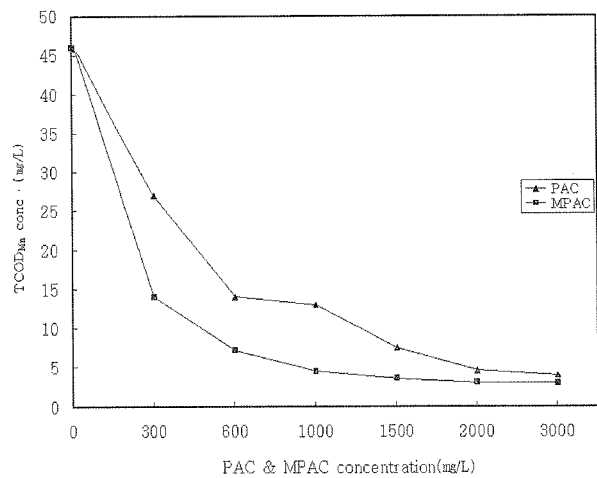


Fig. 5. Change of residual TCOD_{Mn} concentration by PAC & MPAC addition at biological treatment wastewater (Initial conditions : TCOD_{Mn} 46 mg/L, reaction time 30 min, reaction mixing 240 rpm, reaction pH 6.0).

시킴으로써 전이금속의 응집력(유 등, 1998)과 활성탄의 물리적인 반데르발스 힘, 화학적인 비가역반응이 동시에 작용하여 TCOD_{Mn}의 제거효율이 높은 것으로 사료된다(환경부, 1997). Fig. 5는 2차 미생물처리수에 PAC 및 MPAC의 주입량에 따른 TCOD_{Mn}의 농도변화를 나타낸다.

미생물처리수 TCOD_{Mn} 46 mg/L를 도출된 최적 반응시간 30분, 반응pH 6.0, 교반속도 240 rpm으로 하여 PAC 및 MPAC를 각각 300, 600, 1000, 1500, 2000, 3000 mg/L 주입하였을 때 PAC 주입량에 따른 TCOD_{Mn}의 제거효율은 각각 41, 69, 71, 83, 90, 91%였으며 농도는 각각 27, 14, 13, 7.5, 4.6, 4.0 mg/L로 저하하였다. MPAC 주입에 따른 TCOD_{Mn}의 제거효율은 각각 69, 84, 90, 92, 93, 93%였으며 농도는 각각 14, 7.2, 4.5, 3.6, 3.1, 3.0 mg/L로 저하하였다. 동일 반응조건에서 등흡착을 비교해 볼 때 PAC는 2000 mg/L의 주입량까지 큰 변화가 나타났으나 MPAC는 1000 mg/L주입량 이상에서는 큰 변화가 없었다. 이러한 등

온흡착 또는 TCOD_{Mn}의 제거효율을 고려할 때 MPAC는 PAC 보다 흡착력이 매우 높다는 것을 알 수 있었다. 이러한 높은 흡착력은 앞에서 밝힌 바와 같이 PAC 표면의 H⁺ 이온이 음이온 유기물질을 쉽게 흡착하고, -OH, -COOH와 같은 산소 함유 친수기가 pH변화에 따라 COO⁻, H⁺ 이온으로 전환되어 여러 가지 물질과 적극적으로 결합할 수 있으며, 활성탄을 철 전이금속에 담지 시킴으로써 전이금속의 응집력이 동시에 작용한 결과로 추정된다.

3.2. 등온흡착

본 연구에 사용된 Freundlich의 흡착등온식(박 등, 2000)은 다음과 같다.

$$\frac{X}{M} = kC^{\frac{1}{n}}$$

X = 흡착질 질량

M = 흡착제 질량

C = 용해 중의 잔존농도

k와 n은 온도, 흡착제, 흡착질에 따라 달라지는 상수이다.

Fig. 6은 원수를 대상으로 PAC 주입에 따른 상관관계를 나타낸다. 대상원수는 TCOD_{Mn} 5117 mg/L이며 반응조건은 흡착동력학에서 도출된 최적조건을 감안하여 pH 6.0, 교반속도 240 rpm, 반응시간 30분, PAC의 주입량을 300, 600, 1000, 2000, 3000 mg/L으로 하였다. PAC주입에 따른 TCOD_{Mn} 흡착실험 결과를 Freundlich식에 적용시키기 위하여 y축에 Log X/M를, x축에 Log C를 적용하였다. 적용결과 k=8.11, 1/n=2.98, r=0.91로 나타났다. Fig. 7은 원수를 대상으로 MPAC주입에 따른 상관관계를 나타낸다. 대상원수 및 반응조건은 Fig. 6과 동일하며, MPAC주입에 따른 TCOD_{Mn} 흡착실험 결과를 Freundlich식에 대입하면 k=2.69, 1/n=0.21, r=0.80으로 나타났다.

또한 미생물처리수를 대상으로 PAC 및 MPAC주입에 따른 등온흡착의 상관관계를 알아보기 위하여 미생물처리수

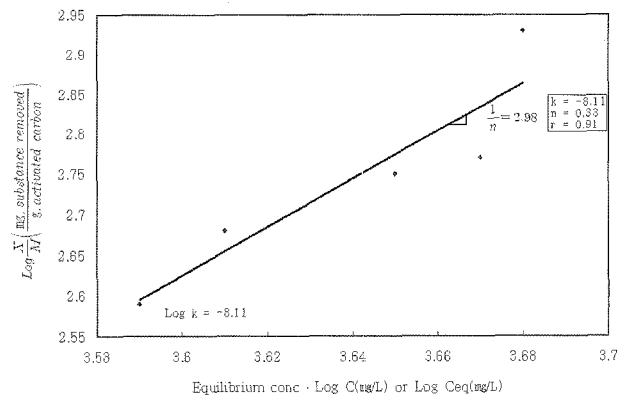


Fig. 6. Freundlich isotherms for adsorption of TCOD_{Mn} on PAC addition at raw wastewater (Initial conditions : TCOD_{Mn} 5117 mg/L, reaction pH 6.0, reaction time 30 min, reaction mixing 240 rpm).

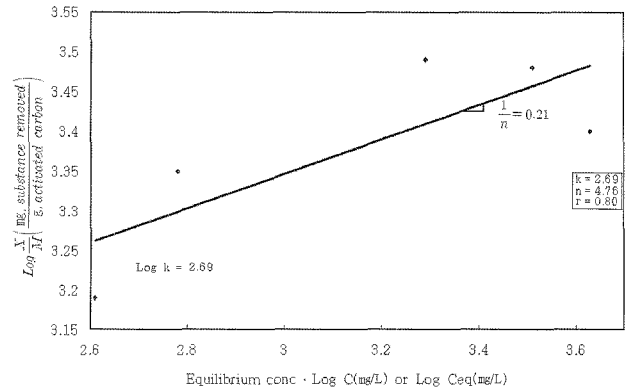


Fig. 7. Freundlich isotherms for adsorption of TCOD_{Mn} of MPAC addition at raw wastewater (Initial Conditions : TCOD_{Mn} 5117 mg/L, reaction pH 6.0, reaction time 30 min, reaction mixing 240 rpm).

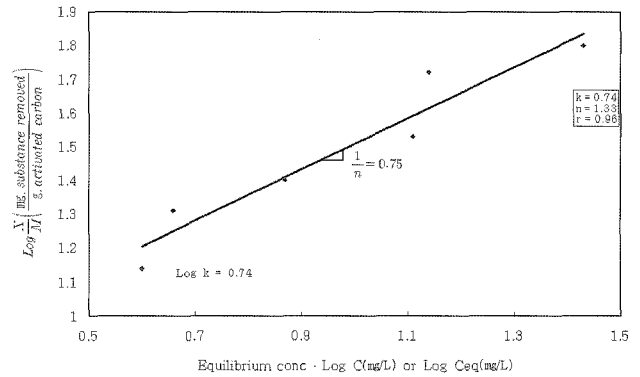


Fig. 8. Freundlich isotherms for adsorption of TCOD_{Mn} on PAC addition at biological treatment wastewater (Initial conditions : TCOD_{Mn} 46 mg/L, reaction pH 6.0, reaction time 30 min, reaction mixing 240 rpm).

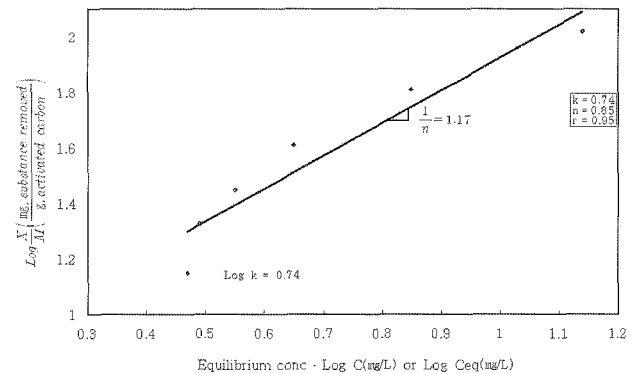


Fig. 9. Freundlich isotherms for adsorption of TCOD_{Mn} on MPAC addition at biological treatment wastewater (Initial Conditions : TCOD_{Mn} 46 mg/L, reaction pH 6.0, reaction time 30 min, reaction mixing 240 rpm).

의 TCOD_{Mn} 46 mg/L에 PAC 및 MPAC를 각각 300, 600, 1000, 1500, 2000, 3000 mg/L 주입하고 반응시간 30분, 반응pH 6.0, 교반속도 240 rpm으로 하였다. 실험결과는 Freundlich식에 적용시킨 결과 Fig. 8과 Fig. 9와 같이 나타났다. PAC 주입에 따른 상수 k=0.74, 1/n=0.75, r=0.96으로

나타났으며, MPAC주입에 따른 상수 $k=0.74$, $1/n=1.17$, $r=0.95$ 로 나타났다.

연구 보고에 의하면 Freundlich 등온흡착식의 동력학적 상수들에 대한 일반적인 기준에 따르면, k 값이 커지면 단위 활성탄의 무게당 흡착능이 커지고 $1/n$ 값에 따라 흡착력이 결정되며, $1/n$ 값이 0.1~0.5사이일 때 바람직하다고 알려져 있으며 $1/n > 2$ 일 때 활성탄의 사용량을 증가시키도 피 흡착질 농도가 저하됨에 따라 흡착량이 두드러지게 저하되므로 효과적이지 않다고 하였다(Tien et al., 1987). 이러한 결과를 볼 때 원수를 대상으로 적용한 PAC의 $1/n=2.98$ 로서 n 값이 작으므로 전체적인 흡착량이 적다고 할 수 있으며, 원수에 직접 사용하는 것은 무리인 것으로 사료된다. 그러나 MPAC주입에 따른 $1/n$ 은 원수 및 미생물처리수 모두 2.0이하로 산출되어, MPAC는 원수 또는 미생물처리수에 직접사용 할 수 있으며 유기물질 및 색도의 제거에 매우 효과적임을 알 수 있었다.

3.3. MPAC의 현장적용

본 연구에서는 현재 운영중인 기존 폐수처리장의 1차 및 3차 화학적처리 시설을 대상으로 MPAC주입에 따른 유기물, 색도제거 특성을 검토 하였으며 Fig. 1은 기존 폐수처리장의 1차, 3차 화학적처리 반응조의 개략도를 나타낸다. 원수의 농도는 TCOD_{Mn} 4724 ~5231 mg/L, Color 1736~2210 P.C_o이며, 반응조건은 흡착동력학에서 도출된 적정범위를 고려하여 MPAC 3 g/L을 주입하고 반응pH 6.0, 반응시간 30분, 교반속도 240 rpm으로 반응시킨 후 음이온 고분자응집제로 응집시켜 1차 Filter Press로 여과하였다. 여과시킨 여액을 채수하여 수질을 분석한 결과 Table 2에서와 같이 TCOD_{Mn} 378~919 mg/L, Color 98~331 P.C_o로 나타났다. 1차 및 3차 화학적처리의 제거효율은 Fig. 10에 나타낸 바와 같이 1차 화학적처리에서는 TCOD_{Mn} 82~92%, Color 85~95%였으며 3차 화학적처리에서는 TCOD_{Mn} 85~95%로써 제거효율이 매우 높다는 것을 알 수 있었다.

Table 3은 2차 미생물처리수를 이용하여 MPAC의 처리효율을 검토하였다. 미생물처리수의 TCOD_{Mn} 43~61 mg/L에 Fig. 5에서 도출된 적정범위를 고려하여 MPAC 1.0 g/L을 주입하고 pH 6.0에서 30분간 반응시킨 후 음이온 고분자응집제로 응집시켜 2차 Filter Press로 여과하였다. 여액

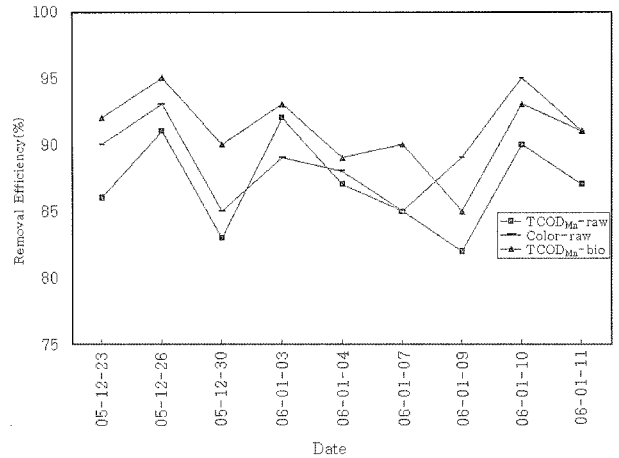


Fig. 10. Removal efficiency of TCOD_{Mn} and color at MPAC of adsorption process (Initial Conditions : MPAC 3.0 g/L, reaction pH 6.0, reaction time 30 min, reaction mixing 240 rpm).

을 채수하여 수질을 분석한 결과 TCOD_{Mn} 2.4~5.8 mg/L로 나타났다. 일반적으로 미생물처리수는 미생물의 최종대사산물이 존재하기 때문에 더 이상의 미생물처리를 기대하기란 어려우나, MPAC에 의한 제거효율은 매우 높게 나타났다. 따라서 생물학적처리후 발생하는 최종대사산물(Grabow et al., 1990; Camper et al., 1985; Lechevallier et al., 1985a, 1985b; Rollinger et al., 1987) 다시 말해서 근래 많은 학설이 주장하고 있는 미생물의 분해산물형성이론(Microbial Product Formation Theory)에 비추어 보면 유출수에서 COD를 유발하는 것이 유입수에서 처리되고 남은 유기물의 잔류 COD가 아니라 미생물의 분해산물에서 유발되는 유기물에 의한 COD가 대부분 차지한다(Grady et al., 1974; Daigger et al., 1977; Sykes, 1981). 따라서 미생물의 최종대사산물을 제거하는데 있어서 MPAC가 매우 효과적임을 알 수 있었다. 이와 같은 MPAC의 높은 제거효율은 앞에서 밝힌바와 같이 전이금속으로 첨가된 철이온이 활성탄의 -OH기, -COOH기와 같은 산소함유 작용기에 의해 산화되면서 대이온 가수의 증가 즉, 숄즈-하디의 법칙에 의하면 응집농도는 대이온의 가수 n 승($n=6$)에 역비례하는 관계(국등, 2003)로 미생물의 최종대사산물이 응집, 흡착제거에 기인한 것으로 생각된다.

Table 2. Change of residual TCOD_{Mn} concentration and color by MPAC addition at raw wastewater

Date	TCOD _{Mn} -inf	TCOD _{Mn} -eff	Color _{inf}	Color _{eff}
	(mg/L)	(mg/L)	(unit P.C _o)	(unit P.C _o)
05-12-23	4862	680	2210	221
05-12-26	4770	429	1921	134
05-12-30	5231	889	2192	328
06-01-03	4724	378	1804	198
06-01-04	4936	641	2023	242
06-01-07	5028	754	2208	331
06-01-09	5106	919	1736	190
06-01-10	4750	475	1970	98
06-01-11	4991	648	2103	189

※ MPAC 3.0 g/L, pH 6.0, reaction time 30 min

Table 3. Change of residual TCOD_{Mn} concentration by MPAC addition at biological treatment water

Date	TCOD _{Mn-in}	TCOD _{Mn-eff}
	(mg/L)	(mg/L)
05-12-23	52	41
05-12-26	48	2.4
05-12-30	57	5.8
06-01-03	46	3.7
06-01-04	50	5.5
06-01-07	61	6.0
06-01-09	56	8.4
06-01-10	43	3.0
06-01-11	52	4.7

※ MPAC 1.0 g/L, pH 6.0, reaction time 30 min.

4. 결론

철 전이금속이 담지된 MPAC를 이용하여 관지공장 인쇄 공정에서 배출되는 후렉소인크 폐수중 유기물 및 색도의 흡착특성을 조사하였다. 본 연구로부터 얻은 결론은 다음과 같다.

1. PAC와 MPAC주입에 따른 흡착동역학 실험결과 적정범위는 반응pH 6.0, 반응시간 30분 교반속도 240 rpm, PAC 및 MPAC의 주입량은 각각 3 g/L로 나타났으며 PAC 및 MPAC의 적정범위에서 대상원수의 최대제거율은 TCOD_{Mn}가 각각 19%, 88%였으며 Color는 각각 57%, 95%로 나타났다. PAC와 MPAC의 흡착속도와 최적 흡착 pH는 비슷하게 나타났으나 흡착제거율은 MPAC가 매우 효과적임을 알 수 있었다.
2. Freundlich식에 의한 등온흡착의 상관관계는 다음과 같다. PAC주입에 따른 대상원수에서 $k=8.11$, $1/n=2.98$, $r=0.91$ 였으며, 미생물처리수에서 $k=0.74$, $1/n=0.75$, $r=0.96$ 으로 나타났다. MPAC주입에 따른 대상원수에서 $k=2.69$, $1/n=0.21$, $r=0.80$ 이였으며, 미생물처리수에서 $k=0.74$, $1/n=1.17$, $r=0.95$ 로 나타났다. 따라서 MPAC는 대상원수 및 미생물처리수 모두 $1/n=2.0$ 이하로써 유기물질의 제거에 효과적이며 Freundlich식에 대체적으로 잘 부합되고 있음을 알 수 있었다.
3. MPAC를 대상원수와 미생물처리수에 현장적용한 결과 TCOD_{Mn}의 제거효율은 각각 82~92%, 85~95%로 나타났다. 상기 연구결과를 볼 때 후렉소인크는 분자량이 크고 다 성분 분자들이 집합된 구성을 하고 있기 때문에 피흡착물의 영향이 클 것으로 판단되나, PAC에 전이금속을 담지시키므로써 활성탄의 -OH기, -COOH기와 같은 산소함유 친수기에 의해 전이금속이 산화 되면서 대이온의 가수 증가로 응집력이 증대하거나 또는 pH변화에 따른 정(+), 부(-) 전하의 변화 즉 COO⁻, H⁺ 이온의 변화로 음이온 유기물질 및 양이온 유기물질이 쉽게 흡착장소를 점유할 수 있는데 기인하는 것으로 생각된다.

참고문헌

- 국윤환, 이정민, 조순채, 여수동, 콜로이드와 계면활성제, 대광서림, p. 92 (2003).
- 김기도, 김희택, 티타니아 나노입자의 제조방법 및 장치, 특허 등록번호 10-0445387 (2004).
- 물질안전보건자료(MSDS), (주)경진, p. 1 (2005).
- 박중현, 박주석, 이성기, 이영규, 이재복, 장덕, 정재철, 현인환, 상수도공학, 동명사, p. 447 (2000).
- 유성환, 이승목, 이현모, 은종국, 정용태, 최석순, 기초폐수처리, 동화기술, pp. 172-173 (1998).
- 윤창주, 김대수, 나노 재료과학, 겸지사, pp. 181-201 (2006).
- 임도훈, 생물활성탄 여과 공정을 위한 활성탄 선정 방법에 관한 연구, 건국대학교 석사학위논문, pp. 32-39 (1999).
- 전태성, 권재혁, 한동균, 이기완, 임재명, 류희정, 폐수처리 운전 및 설계, 동화기술, p. 285 (1999).
- 정해상, 탄소재료 · 탄소섬유, 겸지사, p. 134 (2005).
- 조영일, 이수구, 신용호, 박철휘, 권재혁, 산업폐수처리공학, 동화출판사, p. 438 (2002).
- 침단환경, 9월호, 침단출판사, p. 14 (1994).
- 환경부, 수질관리, p. 96 (1997).
- 환경부, 수질오염공정시험방법, pp. 133-176 (1995).
- Allen, S. J., *Types of Adsorbent Materials, In: Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewater*, G. McKay, Ed, RC Press, Boca Raton, FL, pp. 59-97 (1996).
- Camper, A. K., Lechevallier, M. W., Broadaway, S. C. and McFeters, G. A., Growth and Persistence of Pathogens on Granular Activated Carbon Filters, *Appl. Environ. Microbiol.*, **50**, pp. 1378-1382 (1985).
- Daigger, G. T. and Grady, C. P. L., Jr., A Model for the Bio-Oxidation Process Based on Product Formation Concepts, *Water Research*, **11**(12), p. 1049 (1977).
- Grabow, N. A. M. W. and Lfir, R., Growth of Legionella Bacteria in Activated Carbon Filters, Presented at the International Symposium on Health-Related Microbiology, Tubingen, W.Germany (1990).
- Grady, C. P. L. Jr and Williams, D. R., Effects of Influent Substrate Concentration on the Kinetics of Natural Microbial Population in Continuous Culture, *Water Research*, **9**, p. 171 (1974).
- LeChevallier, M. W. and McFeters, G. A., Interactions between Heterotrophic Plate Count Bacteria and Coliform organisms, *Appl. Environ. Microbiol.*, **49**, pp. 1138-1141 (1985a).
- LeChevallier, M. W. and McFeters, G. A., Enumerating Injured Coliforms in Drinking Water, *J. Am. Water Works Assoc.*, **77**, pp. 81-87 (1985b).
- Morris, J. C. and Webber, W. J., Adsorption of Biochemically Resistant Materials from Solution, Environmental Health Series AWTR-9 (1964).
- Najm, I. M., Snoeyink, V. M., Snoeyink, B. W., Lykins, B. W. Jr. and Adams, J. Q., Using Powdered Activated Carbon: A Critical Review., *J. Am Water Works Assoc.*, **83**, pp. 65-76 (1991).
- Patter, C. W., The Impact of Ecology on the Development of Flexo/gravuremgs, *JOCCRM*, **73**, pp. 290-294 (1980).

- Rollinger, Y. and Dott, W., Survival of Selected Bacterial Species in Sterilized Activated Carbon Filters and Biological Activated Carbon Filters, *Appl. Environ Microbiol.*, **53**, pp. 77-781 (1987).
- Sykes, R. M., Limitng Nutrient Concept in Activated Sludge Models, *Jwpcf*, **53**(7), p. 1213 (1981).
- Tien, C. T. and Huang, C. P., Adsorption Behavior of Cu(II) onto Sludge Particulate Surface, *J. Env. Eng.*, **113**(2), pp. 285-298 (1987).
- Van Puffelen, J., The Importance of Activated Carbon. In: *Activated Carbon in Drinking Water Technology*, Res. Report, AWWA Res. foundation, Denver, CO. pp. 1-8 (1983).